

***IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE***

Applicant: Yuichi OSHIMA et al.

Title: POROUS SUBSTRATE FOR EPITAXIAL GROWTH, METHOD FOR  
MANUFACTURING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING III-  
NITRIDE SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

Appl. No.: Unassigned

Filing Date: 04/12/2004

Examiner: Unassigned

Art Unit: Unassigned

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
PO Box 1450  
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

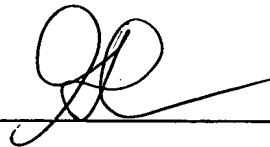
- JAPAN Patent Application No. 2003-110726 filed 04/15/2003.

Respectfully submitted,

Date April 12, 2004

FOLEY & LARDNER LLP  
Customer Number: 22428  
Telephone: (202) 672-5426  
Facsimile: (202) 672-5399

By



Glenn Law  
Attorney for Applicant  
Registration No. 34,371

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    4 月 1 5 日  
Date of Application:

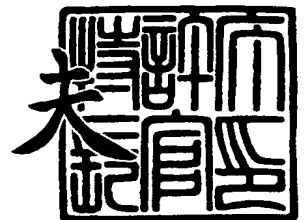
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 1 0 7 2 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 1 1 0 7 2 6 ]

出      願      人                      日 立 電 線 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    3 月    8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 7 8 3 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 PHC03049

【提出日】 平成15年 4月15日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/205

【請求項の数】 32

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区大手町一丁目 6 番 1 号 日立電線株式会社  
社内

    【氏名】 大島 祐一

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区大手町一丁目 6 番 1 号 日立電線株式会社  
社内

    【氏名】 柴田 真佐知

【特許出願人】

    【識別番号】 000005120

    【氏名又は名称】 日立電線株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100071526

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 平田 忠雄

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 038070

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エピタキシャル成長用多孔質基板およびその製造方法ならびに  
III族窒化物半導体基板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 III族窒化物半導体からなる下地層と、前記下地層の上に形成された空隙形成阻止層と、前記空隙形成阻止層の上に形成された多孔質III族窒化物半導体層と、前記多孔質III族窒化物半導体層の上に形成された多孔質金属層を有することを特徴とするエピタキシャル成長用多孔質基板。

【請求項 2】 前記III族窒化物半導体からなる下地層は、GaN自立基板である請求項 1 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板。

【請求項 3】 前記III族窒化物半導体からなる下地層は、基材の上に形成されている請求項 1 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板。

【請求項 4】 前記III族窒化物半導体からなる下地層の厚さは300 nm以上である請求項 1 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板。

【請求項 5】 前記基材は、サファイヤ、シリコン、炭化珪素、ランガサイト、二ホウ化ジルコニウムおよびガリウム砒素から選ばれる少なくとも一種の材料からなる請求項 3 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板。

【請求項 6】 前記III族窒化物半導体は、GaN、AlGaN、InGaNおよびInAlGaNから選ばれる少なくとも一種である請求項 1 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板。

【請求項 7】 前記空隙形成阻止層は、前記III族窒化物半導体との格子定数差が6%未満である請求項 1 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板。

【請求項 8】 前記空隙形成阻止層は、AlGaNからなる請求項 7 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板。

【請求項 9】 前記空隙形成阻止層の厚さは3 nm以上である請求項 1 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板。

【請求項 10】 前記多孔質III族窒化物半導体層の厚さは3  $\mu$ m以下である請求項 1 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板。

【請求項 11】 前記多孔質金属層は、チタン、バナジウム、クロム、マ

ンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テルル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金から選ばれる少なくとも一種の金属またはその窒化物を含む請求項 1 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板。

【請求項 1 2】 サファイヤ基板と、前記サファイヤ基板の上に形成された GaN 層と、前記 GaN 層の上に形成された AlGaIn 層と、前記 AlGaIn 層の上に形成された多孔質 GaN 層と、前記多孔質 GaN 層の上に形成された多孔質 TiN 層を有することを特徴とするエピタキシャル成長用多孔質基板。

【請求項 1 3】 III 族窒化物半導体からなる下地層の上に空隙形成阻止層を形成する工程と、前記空隙形成阻止層の上に III 族窒化物半導体層を形成する工程と、前記 III 族窒化物半導体層の上に金属層を形成する工程と、前記空隙形成阻止層の上に形成した III 族窒化物半導体層および前記金属層に空隙を形成する工程を有することを特徴とするエピタキシャル成長用多孔質基板の製造方法。

【請求項 1 4】 前記 III 族窒化物半導体からなる下地層は、GaN 自立基板である請求項 1 3 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板の製造方法。

【請求項 1 5】 基材の上に前記 III 族窒化物半導体からなる下地層を形成する工程を有する請求項 1 3 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板の製造方法。

【請求項 1 6】 前記基材は、サファイヤ、シリコン、炭化珪素、ラングサイト、二ホウ化ジルコニウムおよびガリウム砒素から選ばれる少なくとも一種の材料からなる請求項 1 5 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板の製造方法。

【請求項 1 7】 前記 III 族窒化物半導体は、GaN、AlGaIn、InGaIn および InAlGaIn から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 3 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板の製造方法。

【請求項 1 8】 前記空隙形成阻止層は、AlGaIn または前記 III 族窒化物半導体と格子定数が近い金属窒化物である請求項 1 3 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板の製造方法。

【請求項 19】 前記金属多孔質層は、チタン、バナジウム、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、銅、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テルル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金から選ばれる少なくとも一種の金属またはその窒化物を含む請求項 13 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板の製造方法。

【請求項 20】 熱処理により前記空隙形成阻止層の上に形成した III 族窒化物半導体層および前記金属層に空隙を形成する請求項 13 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板の製造方法。

【請求項 21】 前記熱処理は、水素ガスまたは水素化物ガスを含む雰囲気中で施される請求項 20 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板の製造方法。

【請求項 22】 サファイヤ基板の上に第一の GaN 層を形成する工程と、前記第一の GaN 層の上に AlGaIn 層を形成する工程と、前記 AlGaIn 層の上に第二の GaN 層を形成する工程と、前記第二の GaN 層の上に Ti 層を形成する工程と、水素ガスと水素化物ガスの混合雰囲気中で熱処理を施すことにより前記第二の GaN 層および前記 Ti 層に空隙を形成する工程を有することを特徴とするエピタキシャル成長用多孔質基板の製造方法。

【請求項 23】 III 族窒化物半導体からなる下地層の上に空隙形成阻止層を形成する工程と、前記空隙形成阻止層の上に III 族窒化物半導体層を形成する工程と、前記 III 族窒化物半導体層の上に金属層を形成する工程と、前記空隙形成阻止層の上に形成した III 族窒化物半導体層および前記金属層に空隙を形成する工程と、前記空隙を形成した金属層の上に III 族窒化物半導体をエピタキシャル成長させる工程と、エピタキシャル成長後の III 族窒化物半導体基板を剥離する工程を有することを特徴とする III 族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 24】 前記 III 族窒化物半導体からなる下地層は、GaN 自立基板である請求項 23 記載の III 族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 25】 基材の上に前記 III 族窒化物半導体からなる下地層を形成する工程を有する請求項 23 記載の III 族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 26】 前記基材は、サファイヤ、シリコン、炭化珪素、ランガ

サイト、二ホウ化ジルコニウムおよびガリウム砒素から選ばれる少なくとも一種の材料からなる請求項 25 記載の III 族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 27】 前記 III 族窒化物半導体は、GaN、AlGaN、InGaN および InAlGaN から選ばれる少なくとも一種である請求項 23 記載の III 族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 28】 前記空隙形成阻止層は、AlGaN または前記 III 族窒化物半導体と格子定数が近い金属窒化物である請求項 23 記載の III 族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 29】 前記金属多孔質層は、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テルル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金から選ばれる少なくとも一種の金属またはその窒化物を含む請求項 23 記載の III 族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 30】 熱処理により前記空隙形成阻止層の上に形成した III 族窒化物半導体層および前記金属層に空隙を形成する請求項 23 記載の III 族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 31】 前記熱処理は、水素ガスまたは水素化物ガスを含む雰囲気中で施される請求項 30 記載のエピタキシャル成長用多孔質基板の製造方法。

【請求項 32】 サファイヤ基板の上に第一の GaN 層を形成する工程と、前記第一の GaN 層の上に AlGaN 層を形成する工程と、前記 AlGaN 層の上に第二の GaN 層を形成する工程と、前記第二の GaN 層の上に Ti 層を形成する工程と、水素ガスと水素化物ガスの混合雰囲気中で熱処理を施すことにより前記第二の GaN 層および前記 Ti 層に空隙を形成する工程と、前記空隙を形成した Ti 層の上に GaN をエピタキシャル成長させる工程と、エピタキシャル成長後の GaN 基板を剥離する工程を有することを特徴とする III 族窒化物半導体基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、エピタキシャル成長用多孔質基板およびその製造方法ならびにIII族窒化物半導体基板の製造方法に関し、特に、再現性良く低欠陥密度のIII族窒化物半導体基板をエピタキシャル成長させることができるエピタキシャル成長用多孔質基板およびその製造方法ならびにIII族窒化物半導体基板の製造方法に関するものである。

**【従来の技術】****【0002】**

窒化ガリウム (GaN)、窒化インジウムガリウム (InGaN) および窒化ガリウムアルミニウム (GaAlN) 等のGaN系化合物半導体は、青色発光ダイオード (LED) やレーザーダイオード (LD) 等の光素子用材料として脚光を浴びている。さらに、GaN系化合物半導体は、耐熱性や耐環境性に優れているため、この特徴を活かして電子デバイス用素子への応用開発も着手されている。

**【0003】**

GaN系化合物半導体は、バルク結晶成長が難しく、実用に耐えるGaNの自立基板は開発途上にある。現在広く実用化されているGaN成長用の基板はサファイヤであり、単結晶サファイヤ基板の上に有機金属気相成長法 (MOVPE法) 等でGaNをエピタキシャル成長させる方法が一般に用いられている。

**【0004】**

サファイヤ基板は、GaNと格子定数が異なるため、サファイヤ基板上に直接GaNを成長させたのでは単結晶膜を成長させることができない。このため、サファイヤ基板上に一旦低温でAlNやGaNのバッファ層を成長させ、この低温成長バッファ層で格子の歪みを緩和させてからその上にGaNを成長させる方法が提案されている (例えば、特許文献1)。この低温成長窒化物層をバッファ層として用いることで、GaNの単結晶エピタキシャル成長が可能となった。しかし、この方法でも、やはり基板と結晶の格子のずれは如何ともし難く、こうして得られたGaNは $10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ もの転位を有している。この欠陥は、GaN系LDを製作する上で障害となる。



## 【0005】

サファイヤとGaNの格子定数差に起因して発生する欠陥の密度を低減する方法として、ELO（非特許文献1）、FIELLO（非特許文献2）およびペンドオエピタキシー（非特許文献3）といった成長技術が報告されている。これらの成長技術は、サファイヤ等の基板上に成長させたGaN上に、SiO<sub>2</sub>等でパターンニングされたマスクを形成し、マスクの窓部からさらにGaN結晶を選択的に成長させてマスク上をGaNがラテラル成長で覆うようにすることで、下地結晶からの転位の伝播を防ぐものである。これらの成長技術の開発により、GaN中の転位密度は $10^7 \text{ cm}^{-2}$ 台程度にまで飛躍的に低減させることが可能になった。この技術の一例が特許文献2に開示されている。

## 【0006】

これらELO技術によって低転位のGaN結晶を得られるようになったものの、これらはいずれもサファイヤ等の異種基板上に成長させたものであり、自立基板を得るためには、異種基板の除去方法が別途必要である。

## 【0007】

異種基板の簡便な除去方法として、本出願人は、表面に薄いGaN層を形成したサファイヤ基板にTi薄膜を形成し、これを、例えば、水素とアンモニアの混合気中で熱処理してボイド（空隙）を形成した多孔質基板上にGaN厚膜を成長させ、成長界面のボイド（空隙）作用によって成長後にGaN厚膜を簡便に剥離する方法（ボイド形成剥離法）を提案している（特願2001-090148号）。

## 【0008】

## 【特許文献1】

特開昭63-188983号公報

## 【特許文献2】

特開平10-312971号公報

## 【非特許文献1】

Appl. Phys. Lett. 71 (18), (1997), pp 2638-2640

**【非特許文献2】**

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999), pp L184-L186)

**【非特許文献3】**

MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4 S1, G3. 38 (1999)

**【0009】****【発明が解決しようとする課題】**

上記のボイド形成剥離法では、厚さが300～500nm程度の薄く、平坦なGaN層を用いることが望ましい。厚さが大なるGaN層を用いると、その層中に形成される空隙が非常に深くなり、その上に成長する厚膜GaNの鏡面化と剥離が両立しにくくなるからである。ところが、そのような薄くて平坦なGaN層をサファイヤ基板上に再現性良く形成することは簡単ではない。比較的厚い膜を成長させる場合にはほとんど影響しないような、成長炉の状態の微妙な変化が結晶の状態に大きく影響して平坦化を困難にしており、その都度成長条件を出し直さなければならないという問題がある。また、一見平坦化していても、結晶性のバラツキが大きいため、ボイド（空隙）形成のための熱処理条件が一定せず、そのための条件出しも毎回必要であった。

**【0010】**

本発明の目的は、上記のような問題を解決し、再現性良く低転位密度のIII族窒化物半導体基板をエピタキシャル成長させることができるエピタキシャル成長用多孔質基板およびその製造方法ならびにIII族窒化物半導体基板の製造方法を提供することにある。

**【0011】****【課題を解決するための手段】**

上記目的を達成するため、本発明は、III族窒化物半導体からなる下地層と、前記下地層の上に形成された空隙形成阻止層と、前記空隙形成阻止層の上に形成された多孔質III族窒化物半導体層と、前記多孔質III族窒化物半導体層の上に形成された多孔質金属層を有するエピタキシャル成長用多孔質基板を提供する。

## 【0012】

上記のボイド形成剥離法では、多孔質III族窒化物半導体層（例えば、多孔質GaN層）の表面に、多数の微細孔を有する金属層（例えば、多孔質TiN層）を形成した多孔質基板をIII族窒化物半導体（例えば、GaN）厚膜成長用基板として用いている。この多孔質基板は、例えば、サファイヤ基板上に成長させたGaNエピタキシャル層の表面にTiを蒸着した後に水素とアンモニアの混合気中で熱処理を施すことで得られる。この際GaNエピタキシャル層には多数のボイド（空隙）が形成されることから、これを多孔質基板と呼んでいる。

## 【0013】

本発明者は、種々検討の結果、多孔質基板のGaN層の空隙が深すぎると、成長結晶表面の平坦化が困難になることを見出した。つまり、結晶成長の平坦化のためには、GaN層は薄いほど良いが、そのような薄いGaN層を平坦かつ均一に形成することは容易ではなく、平坦化が遅れてピットが形成されたり、平坦化していても膜厚分布が大きくなりやすい。一度理想的な形成条件を見出したとしても、成長装置の状態によってすぐに条件がくずれてしまい、再現性を確保するのは容易でない。また、薄いGaN層は、転位を多く含むため、その上に成長する層の転位密度や反りが大きくなりやすいという問題がある。

## 【0014】

この問題を解決するため、本発明では、まずサファイヤ等の基材上に下地層としてIII族窒化物半導体層（例えば、第一のGaN層）を $1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 程度に厚く成長させる。この厚さであれば、平坦な結晶を再現性よく成長させることが可能である。つぎに、この上に $3\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 程度の挿入層（例えば、AlGaN層）を成長させ、この上に $300\mu\text{m}$ 程度のIII族窒化物半導体層（例えば、第二のGaN層）を成長させる。厚く、均一な第一のGaN層の上であるので、挿入層と第二のGaN層を平坦かつ均一に再現性良く形成することは容易である。このような三層構造の基板にTiを蒸着して熱処理を行うと、第二のGaN層中には空隙が多数形成されるが、GaN層よりもエッチングされにくい挿入層が空隙形成阻止層として機能し、空隙形成の進行を食い止めるため、空隙はそれ以上には深くない。結果として、薄くて均一な空隙層を再現性良く形成するこ

とが可能となる。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

本発明において、下地層を形成するIII族窒化物半導体としては、GaN、AlGaN、InGaN、InAlGaN等を挙げることができる。III族窒化物半導体自立基板を下地層として使用することができるが、サファイヤ、シリコン、SiC、ランガサイト、二ホウ化ジルコニウム、GaAs等からなる基材の上にIII族窒化物半導体層を成長させ、これを下地層として使用することもできる。下地層となるIII族窒化物半導体層の厚さは、300nm以上であることが好ましく、1 $\mu$ m以上であればより好ましい。このような厚さとすることにより、多孔質III族窒化物半導体層を低転位化でき、結果的に、その上に成長させる厚膜のIII族窒化物半導体基板を低転位化でき、反りも抑制することができる。厚さの上限は特に制限しないが、製造能率、コスト等の関係から3 $\mu$ m以下であることが好ましい。

#### 【0016】

III族窒化物半導体層の成長方法は、HVPE法（ハイドライド気相成長法）を用いることが好ましい。これは、結晶成長速度が速く、厚膜を得るのが容易であるためであるが、MOVPE法（有機金属気相成長法）などの別の方法によっても、また、III族窒化物半導体を途中までMOVPE法で成長させ、その後HVPE法でGaN膜を厚く成長させるなど、複数の成長法を組み合わせ用いても差し支えない。

#### 【0017】

下地層の上に形成される空隙形成阻止層は、その上下のIII族窒化物半導体との格子定数差が6%未満であることが好ましく、格子定数差が6%を越えると新たな転位の発生が顕著になる可能性がある。好適な材料としては、AlGaNを挙げることができる。空隙形成阻止層の厚さは、3nm以上であることが好ましく、3nm未満では、空隙形成を抑制する効果が不十分となり、下地層にまで空隙が貫通する恐れがある。

#### 【0018】

多孔質III族窒化物半導体層を形成するIII族窒化物半導体としては、下地層を形成するIII族窒化物半導体と同様、Ga<sub>2</sub>N、AlGa<sub>2</sub>N、InGa<sub>2</sub>N、InAlGa<sub>2</sub>N等を挙げることができる。多孔質III族窒化物半導体層は、空隙形成阻止層の上にIII族窒化物半導体層および金属層を順次形成した後の熱処理により内部に空隙が発生して形成される。多孔質III族窒化物半導体層は、平坦で、厚さは3 μm以下であることが好ましい。平坦でないと、この上に金属を蒸着して熱処理を施した際に金属層が破れてしまい、転位の伝播を抑制するナノマスクとしての効果が阻害されるようになる。厚さが3 μm以上となると、深さが大なる空隙が形成され、この上に成長させるIII族窒化物半導体層の平坦化が困難になる。また、厚さが20 nmを下回るように小さくなると、空隙率の制御が難しくなり、この上に成長させたIII族窒化物半導体層の剥離の問題が出てくる。

#### 【0019】

多孔質金属層は、III族窒化物半導体層の上にチタン、ニッケル、タンタル、タングステン等の金属層を設け、熱処理することにより形成される。金属層は具体的には、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テルル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金から選ばれる少なくとも一種の金属またはその窒化物を含む。金属層の厚さは、好ましくは300 nm以下、より好ましくは100 nm以下である。厚さが300 nmを越えると、熱処理時に表面の平坦性が損なわれ、この上に成長させるIII族窒化物半導体層の平坦化が困難になる。下限は特に規定しないが、1 nm以上が好ましい。

#### 【0020】

空隙形成阻止層の上に、III族窒化物半導体層および金属層を形成した後に熱処理を施すことにより、金属層に微細孔が形成され、この孔を通じてIII族窒化物半導体層の結晶構造の分解により発生した窒素等の元素が揮発し、これによってIII族窒化物半導体層中に空隙が形成される。熱処理は、水素ガスまたは水素含有化合物ガスを含む雰囲気中で施すことが好ましい。水素含有化合物ガスとしては、アンモニア、ヒドラジン、アミン類、塩酸、ジクロロシラン等を挙げるこ

とができる。水素ガスと水素含有化合物ガスの混合ガス雰囲気中で熱処理を施すことが好ましく、特に水素とアンモニアの混合ガスが好ましい。これによって、所望の空隙率を安定して実現できるようになる。熱処理温度は、好ましくは、700℃以上、より好ましくは800℃以上である。温度が低すぎると空隙の形成が不十分となる。上限は、使用するIII族窒化物半導体により異なるが、GaN系材料では1400℃以下とすることが好ましい。

#### 【0021】

上記のようにして作製した多孔質基板の上にIII族窒化物半導体をエピタキシャル成長させ、エピタキシャル成長後、多孔質III族窒化物半導体層を境界にしてIII族窒化物半導体基板を剥離することにより、低転位で反りの小さいIII族窒化物半導体基板を得ることができる。

#### 【0022】

##### (実施例1)

図1(a)に示すように、基材としての直径2インチの単結晶サファイヤC面基板5上に、MOVPE法で下地層として厚さ2μmの第一のGaN層4、空隙形成阻止層として厚さ50nmの $Al_xGa_{1-x}N$  ( $x=0.05$ )層3、および厚さ300nmの第二のGaN層2を順次積層した。原料は、TMGaとTMAI、 $NH_3$ を用いた。第二のGaN層2の転位密度は $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 、膜厚分布は±5%であり、低転位で均一な膜が得られた。この上に20nmの厚さのTi層1を真空蒸着により形成した後、水素とアンモニア混合気流中で熱処理した。

#### 【0023】

その結果、Ti層1は、図1(b)に示すように多数の微細孔を有する多孔質TiN層1'に、また、第二のGaN層2は多数の空隙が形成された多孔質GaN層2'に変化した多孔質基板6を得た。AlGaN層3は、GaN層2に比べてエッチングされにくいため、空隙の形成は、AlGaN層3によって阻止され、第一のGaN層4には空隙は形成されなかった。つまり、第二のGaN層2中にもみ空隙が均一に形成された。

#### 【0024】

##### (実施例2)

実施例 1 で作製した多孔質基板 6 上に、図 2 (a) に示すように、HVPE 法で厚さ  $300\text{ }\mu\text{m}$  の GaN 層 7 をエピタキシャル成長させた。原料は、GaCl と  $\text{NH}_3$  で、成長温度は、 $1070^\circ\text{C}$  である。成長終了後ならびに冷却後に HVPE-GaN 層 7 がクラックを生じることなく剥離し、図 2 (b) に示すように GaN 自立基板 7' を得た。表面は鏡面であり、ピットは皆無であった。これは、下地結晶 (第二の GaN 層 2) が薄く、浅い空隙を均一に形成できたためと考えられる。転位密度は、面内均一に  $1 \times 10^8\text{ cm}^{-2}$  であり、曲率半径は、 $10\text{ m}$  であった。低転位が均一に得られ、反りが小さいのは、下地結晶 (第一の GaN 層 4) が均一で低転位だったためと考えられる。

#### 【0025】

(実施例 3)

図 3 (a) に示すように、基材兼下地層として直径 2 インチの GaN 自立基板 8 を用いた。GaN 自立基板 8 上に、MOVPE 法で空隙形成阻止層として厚さ  $20\text{ nm}$  の AlGaIn 層 33、および厚さ  $300\text{ nm}$  の GaN 層 32 を順次積層し、その上に  $40\text{ nm}$  の厚さの Ti 層 31 を真空蒸着により形成した。これに、 $\text{H}_2:\text{NH}_3=4:1$  の混合気流中で  $1050^\circ\text{C}$  で 30 分間熱処理を施した。

#### 【0026】

その結果、図 3 (b) に示すように、Ti 層 31 は、 $20\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$  の多数の微細孔を有する多孔質 TiN 層 31' に、また、第二の GaN 層 32 は多数の空隙が形成された多孔質 GaN 層 32' に変化した多孔質基板 36 を得た。空隙の形成は、AlGaIn 層 33 によって阻止され、AlGaIn 層 33 および GaN 自立基板 8 には空隙は形成されなかった。

#### 【0027】

図 3 (c) に示すように、熱処理後の多孔質基板 36 上に、HVPE 法で厚さ  $300\text{ }\mu\text{m}$  の GaN 層 37 をエピタキシャル成長させた。原料は、GaCl と  $\text{NH}_3$  で、成長温度は、 $1070^\circ\text{C}$  である。成長終了後ならびに冷却後に HVPE-GaN 層 37 がクラックを生じることなく剥離し、図 3 (d) に示すように、GaN 自立基板 37' を得ることができた。表面は鏡面であり、ピットは皆無であった。これは、下地結晶が薄く、浅い空隙を均一に形成できたためと考えられ

る。転位密度は、面内均一に  $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  であり、曲率半径は、20 m であった。下地結晶として、低転位の GaN 自立基板 8 を用いたため、実施例 2 よりもさらに低転位で反りが小さい結晶を得ることができたためと考えられる。

#### 【0028】

(実施例 4)

図 4 (a) に示すように、基材としての直径 2 インチの単結晶サファイヤ C 面基板 45 上に、MOVPE 法で下地層兼空隙形成阻止層として厚さ  $1 \mu\text{m}$  の第一の  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x=0.05$ ) 層 43a、および厚さ 300 nm の第二の  $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  ( $y=0.01$ ) 層 43b を順次積層した。原料は、TMGa と TMAI、 $\text{NH}_3$  を用いた。その上に 20 nm の厚さの Ti 層 41 を真空蒸着により形成した。これに、 $\text{H}_2:\text{NH}_3=4:1$  の混合気流中で  $1050^\circ\text{C}$ 、30 分間熱処理を施した。

#### 【0029】

その結果、Ti 層 41 は、20 nm ~ 30 nm の多数の微細孔を有する多孔質 TiN 層 41' に、また、第二の AlGaIn 層 43b は、多数の空隙が形成された多孔質 AlGaIn 層 43b' に変化した多孔質基板 46 を得た。第一の AlGaIn 層 43a は、第二の AlGaIn 層 43b に比べて Al 組成が高く、エッチングされにくいため空隙は第一の AlGaIn 層 43a には形成されなかった。つまり、第二の AlGaIn 層 43b 中にのみ面内均一に浅い空隙が形成された。

#### 【0030】

熱処理後の多孔質基板 46 上に、図 4 (c) に示すように、MOVPE 法で厚さ  $2 \mu\text{m}$  のアンドープ  $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$  ( $z=0.01$ ) 層 9 をエピタキシャル成長させた。得られた AlGaIn 層 9 は鏡面であり、クラックは発生しなかった。転位密度は、面内均一に  $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  であり、低転位の AlGaIn が得られた。また、エピタキシャル基板の曲率半径は、10 m であり、反りも抑制されていた。

#### 【0031】

(実施例 5)

図 5 (a) に示すように、基材としての直径 2 インチの単結晶サファイヤ C 面



基板 55 上に、MOVPE 法で下地層として厚さ  $2\ \mu\text{m}$  の第一のアンダーブレイク GaN 層 54 を成長させた。その上に、厚さ  $10\ \text{nm}$  の  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x=0.03$ ) 層と厚さ  $15\ \text{nm}$  の  $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  ( $y=0.01$ ) 層とを交互に 20 ペア 積層した超格子空隙形成阻止層 10 を形成した。さらに、厚さ  $200\ \text{nm}$  の第二のアンダーブレイク GaN 層 52 を積層した。原料は、TMGa と TMAI、 $\text{NH}_3$  を用いた。その上に  $20\ \text{nm}$  の厚さの Ti 層 51 を真空蒸着により形成した。これに、 $\text{H}_2:\text{NH}_3=4:1$  の混合気流中で  $1050^\circ\text{C}$ 、30 分間熱処理を施した。

#### 【0032】

その結果、図 5 (b) に示すように、Ti 層 51 は、 $20\ \text{nm}\sim 30\ \text{nm}$  の多数の微細孔を有する多孔質 TiN 層 51' に、また、第二の GaN 層 52 は、多数の空隙が形成された多孔質 GaN 層 52' に変化した多孔質基板 56 を得た。超格子空隙形成阻止層 10 は、AlGaIn からなり、エッチングされにくいため空隙は超格子空隙形成阻止層 10 以下には形成されなかった。つまり、第二の GaN 層 52 中にのみ面内均一に浅い空隙が形成された。

#### 【0033】

熱処理後の多孔質基板 56 上に、図 5 (c) に示すように、MOVPE 法で厚さ  $2\ \mu\text{m}$  のアンダーブレイク  $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$  ( $z=0.01$ ) 層 59 をエピタキシャル成長させた。得られたエピタキシャル層 59 は鏡面であり、クラックは発生しなかった。転位密度は、面内均一に  $1\times 10^6\ \text{cm}^{-2}$  であり、実施例 4 よりもさらに低転位の AlGaIn が得られた。また、エピタキシャル基板の曲率半径は、 $15\ \text{m}$  であり、反りも抑制されていた。

#### 【0034】

(従来例 1)

基材としての直径 2 インチの単結晶サファイヤ C 面基板の上に、MOVPE 法で下地層として厚さ  $300\ \text{nm}$  のアンダーブレイク GaN 層を成長させた。原料は、TMGa と  $\text{NH}_3$  を用いた。GaN 層の転位密度は  $1\times 10^{10}\ \text{cm}^{-2}$ 、膜厚分布は  $\pm 15\%$  で、ピットや異常成長も見られた。その上に  $20\ \text{nm}$  の厚さの Ti 層を真空蒸着により形成した。これに、 $\text{H}_2:\text{NH}_3=4:1$  の混合気流中で  $1050^\circ\text{C}$ 、30 分間熱処理を施した。

## 【0035】

その結果、Ti層は、20 nm～30 nmの多数の微細孔を有するTiN層に、また、GaN層は、多数の空隙が形成された多孔質GaN層に変化した多孔質基板を得た。しかし、GaN層の不均一性を反映して、空隙は面内で不均一であり、空隙率は30～70%の間でばらついて形成された。

## 【0036】

熱処理後の多孔質基板上に、HVPE法で厚さ300  $\mu$ mのGaN層を成長させた。原料はGaClとNH<sub>3</sub>で、成長温度は1070℃である。成長終了後ならびに冷却後にHVPE-GaN層は多孔質基板から剥離し、GaN自立基板を得ることができた。しかし、空隙の形成が不均一であったため、クラックの発生が見られた。クラックの発生がないところのGaN基板の曲率半径は、約5 mであった。また、部分的に平坦化が遅れ、多数のピットが存在する領域も見られた。さらに、転位密度も不均一であり、 $1 \times 10^7 \sim 3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ の間で分布していた。

## 【0037】

(従来例2)

基材としての直径2インチの単結晶サファイヤC面基板上に、MOVPE法で下地層として厚さ3  $\mu$ mのアンドープGaN層を成長させた。原料は、TMGaとNH<sub>3</sub>を用いた。GaN層の転位密度は $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 、膜厚分布は±5%で、表面平坦性も良好であった。その上に20 nmの厚さのTi層を真空蒸着により形成した。これに、H<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub>=4:1の混合気流中で1050℃、30分間熱処理を施した。

## 【0038】

その結果、Ti層は、20 nm～30 nmの多数の微細孔を有するTiN層に、また、GaN層は、多数の空隙が形成された多孔質GaN層に変化した多孔質基板を得た。GaN層には多数の空隙が均一に形成された。しかし、GaN層が厚いため、その空隙は深さ約3  $\mu$ mと非常に深いものであった。

## 【0039】

熱処理後の多孔質基板上に、HVPE法で厚さ300  $\mu$ mのGaN層を成長さ

せた。原料はGaClとNH<sub>3</sub>で、成長温度は1070℃である。成長終了後ならびに冷却後にHVPE-GaN層はクラックを生じることなく多孔質基板から剥離し、GaN自立基板を得ることができた。しかし、深い空隙のため平坦化が遅れ、その表面には無数のピットが存在し、鏡面を得ることはできなかった。

#### 【0040】

##### 【発明の効果】

以上説明してきたとおり、本発明は、III族窒化物半導体からなる下地層と、前記下地層の上に形成された空隙形成阻止層と、前記空隙形成阻止層の上に形成された多孔質III族窒化物半導体層と、前記多孔質III族窒化物半導体層の上に形成された多孔質金属層を有するエピタキシャル成長用多孔質基板を提供するものであり、低転位密度のエピタキシャル結晶成長を可能とする多孔質基板を再現性良く実現することが可能となる。特に、本発明の多孔質基板は、GaN系の結晶成長に適用すると効果的で、転位密度の低いエピタキシャル成長ウエハが得られることから、その上に形成した発光ダイオード(LED)やレーザーダイオード(LC)等のデバイスで、高出力かつ高信頼性の発光素子を実現できるようになる。

#### 【0041】

また、本発明は、III族窒化物半導体からなる下地層の上に空隙形成阻止層を形成する工程と、前記空隙形成阻止層の上にIII族窒化物半導体層を形成する工程と、前記III族窒化物半導体層の上に金属層を形成する工程と、前記空隙形成阻止層の上に形成したIII族窒化物半導体層および前記金属層に空隙を形成する工程を有するエピタキシャル成長用多孔質基板の製造方法を提供するものであり、低転位密度のエピタキシャル結晶成長を可能とする多孔質基板を再現性良く、しかも容易に製造することが可能となる。

#### 【0042】

さらに、本発明は、III族窒化物半導体からなる下地層の上に空隙形成阻止層を形成する工程と、前記空隙形成阻止層の上にIII族窒化物半導体層を形成する工程と、前記III族窒化物半導体層の上に金属層を形成する工程と、前記空隙形成阻止層の上に形成したIII族窒化物半導体層および前記金属層に空隙を形成す

る工程と、前記空隙を形成した金属層の上にIII族窒化物半導体をエピタキシャル成長させる工程と、エピタキシャル成長後のIII族窒化物半導体基板を剥離する工程を有するIII族窒化物半導体基板の製造方法を提供するものであり、転位密度の低いエピタキシャル成長ウエハが得られることから、その上に形成した発光ダイオード（LED）やレーザーダイオード（LD）等のデバイスで、高出力かつ高信頼性の発光素子を実現できるようになる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の一実施の形態の説明図で、実施例1の工程の説明図。

##### 【図2】

本発明の一実施の形態の説明図で、実施例2の工程の説明図。

##### 【図3】

本発明の一実施の形態の説明図で、実施例3の工程の説明図。

##### 【図4】

本発明の一実施の形態の説明図で、実施例4の工程の説明図。

##### 【図5】

本発明の一実施の形態の説明図で、実施例5の工程の説明図。

#### 【符号の説明】

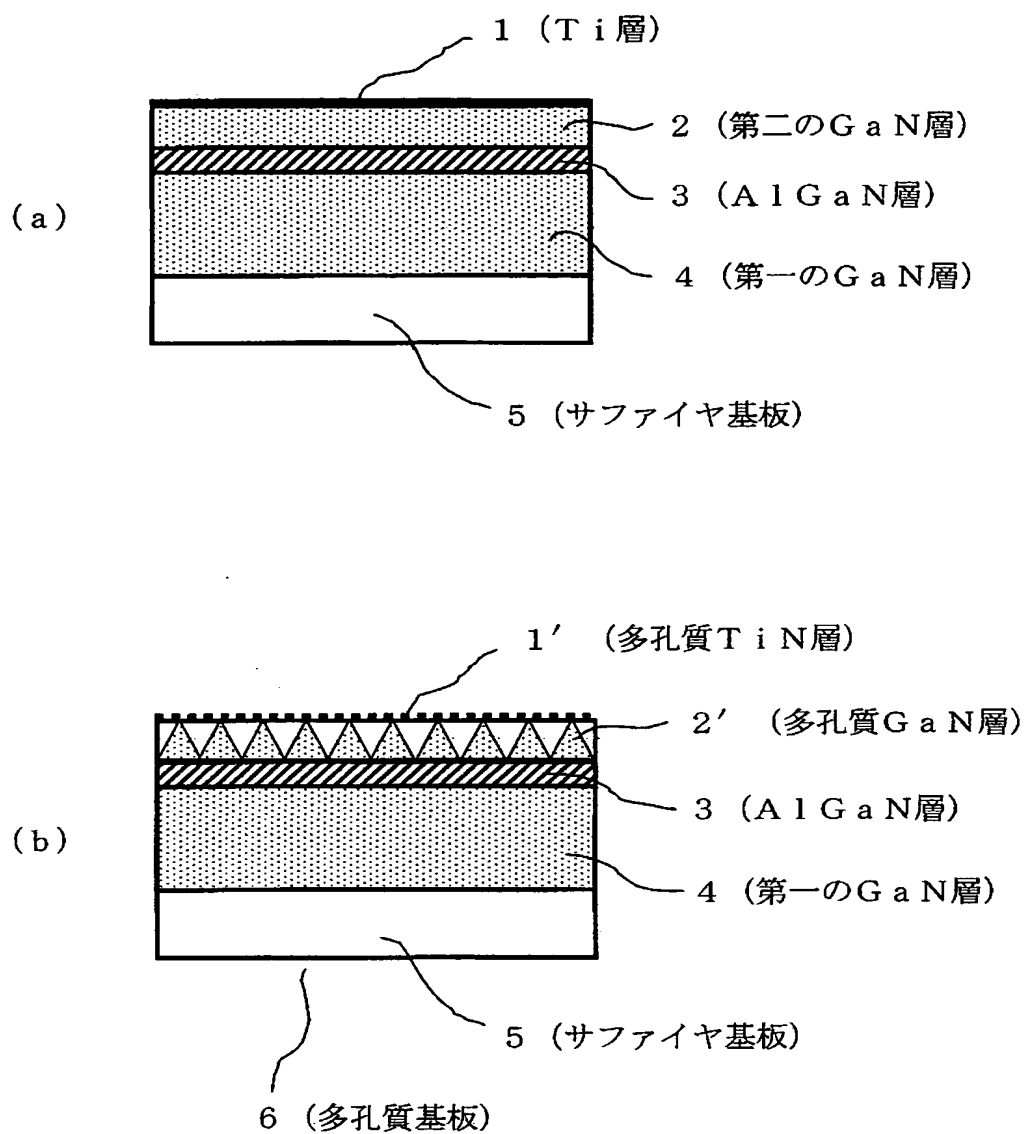
- 1：Ti層
- 1'：多孔質TiN層
- 2：第二のGaN層
- 2'：多孔質GaN層
- 3：AlGaN層（空隙形成阻止層）
- 4：第一のGaN層（下地層）
- 5：サファイヤ基板
- 6：多孔質基板
- 7：HVPE-GaN層（エピタキシャル成長GaN基板）
- 7'：GaN自立基板
- 8：GaN自立基板

9 : MOVPE - AlGaIn 層

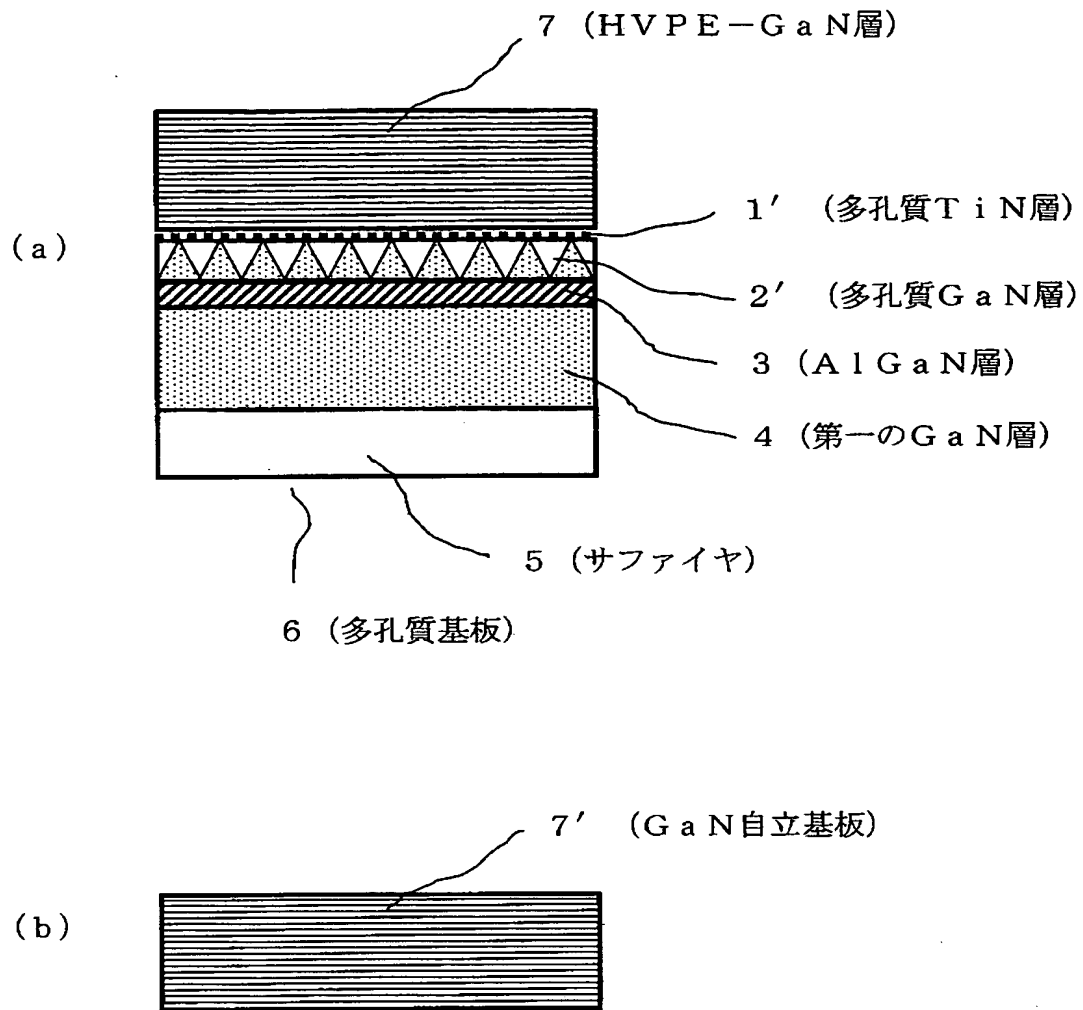
10 : 超格子空隙形成阻止層

【書類名】 図面

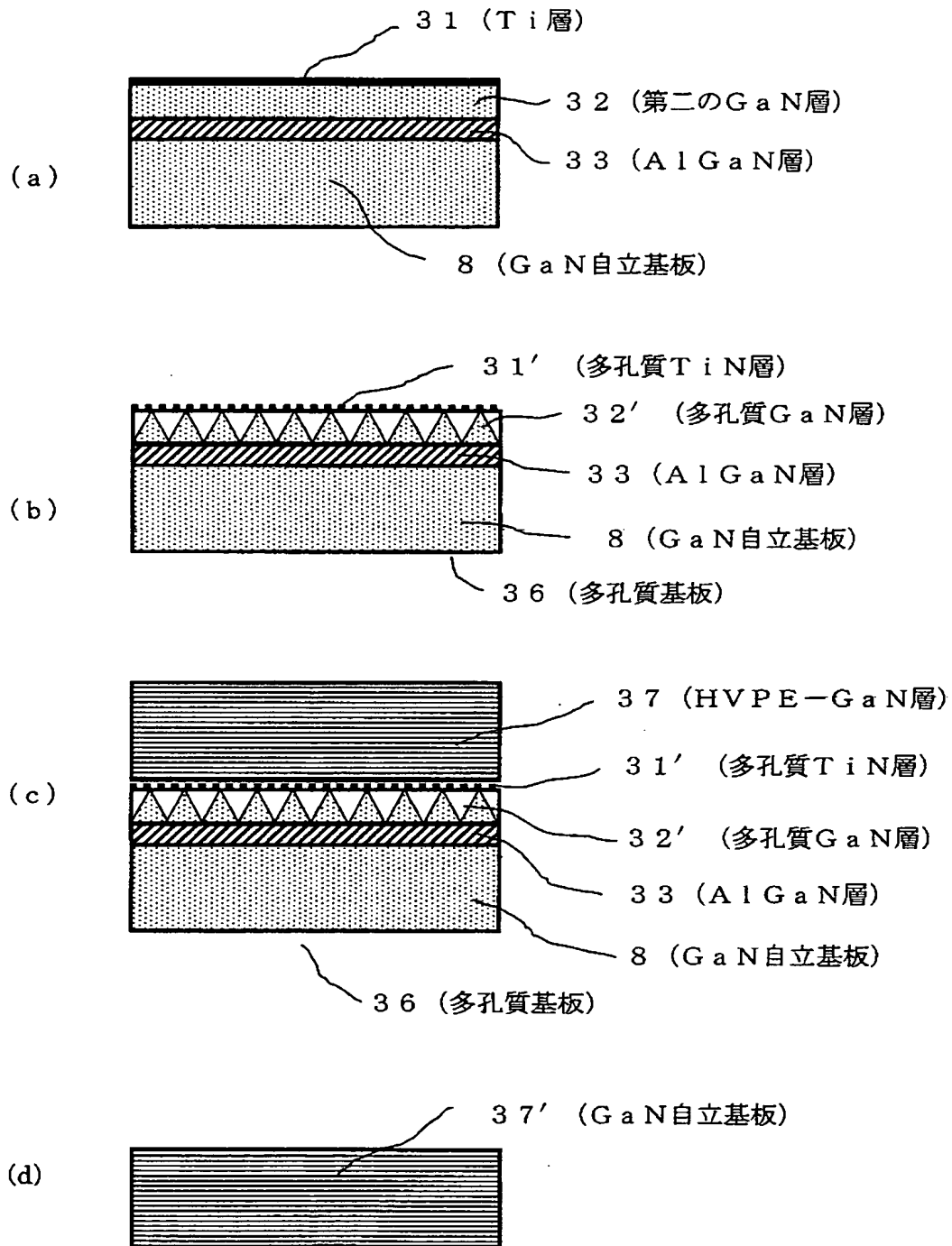
【図 1】



【図 2】

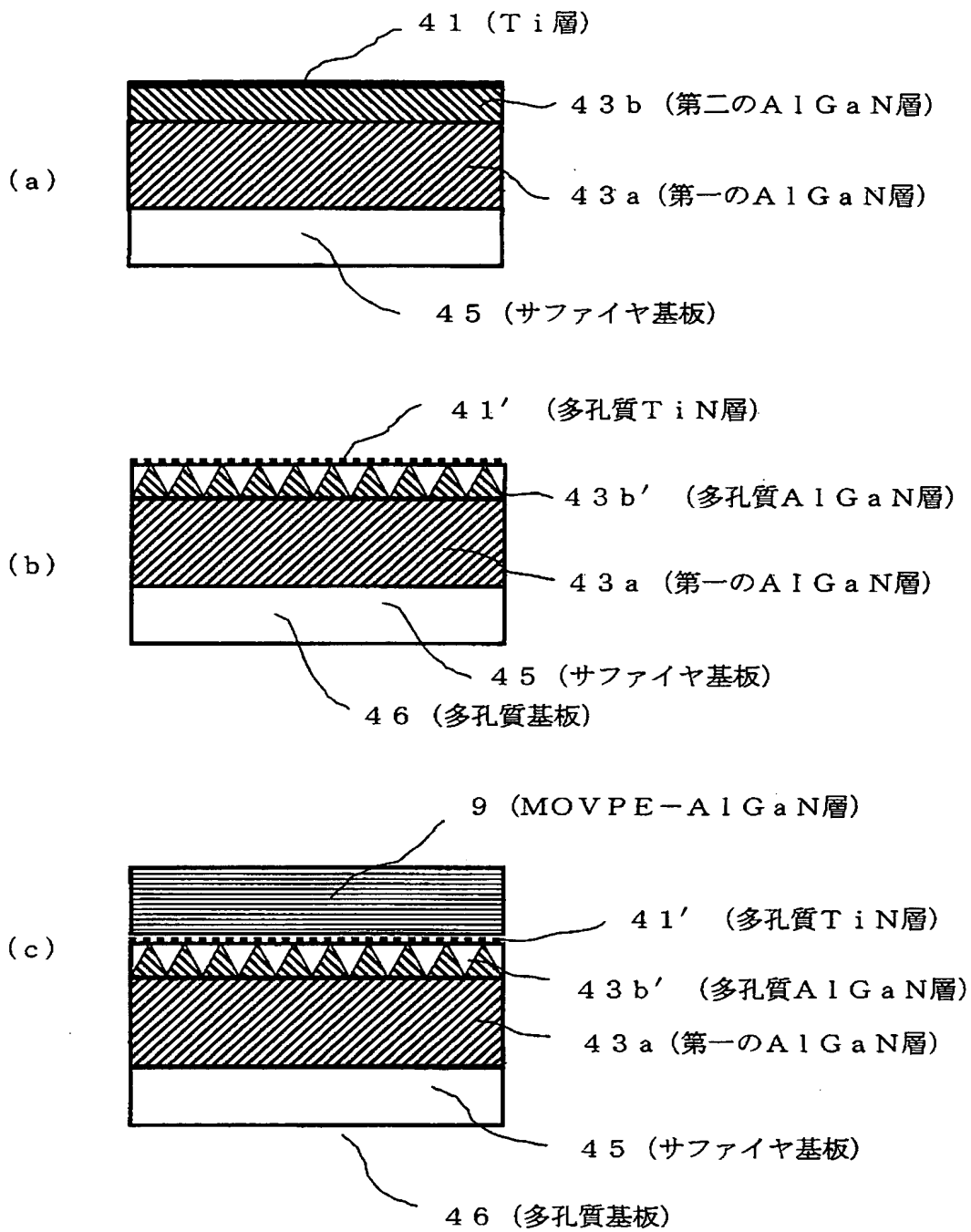


【図 3】

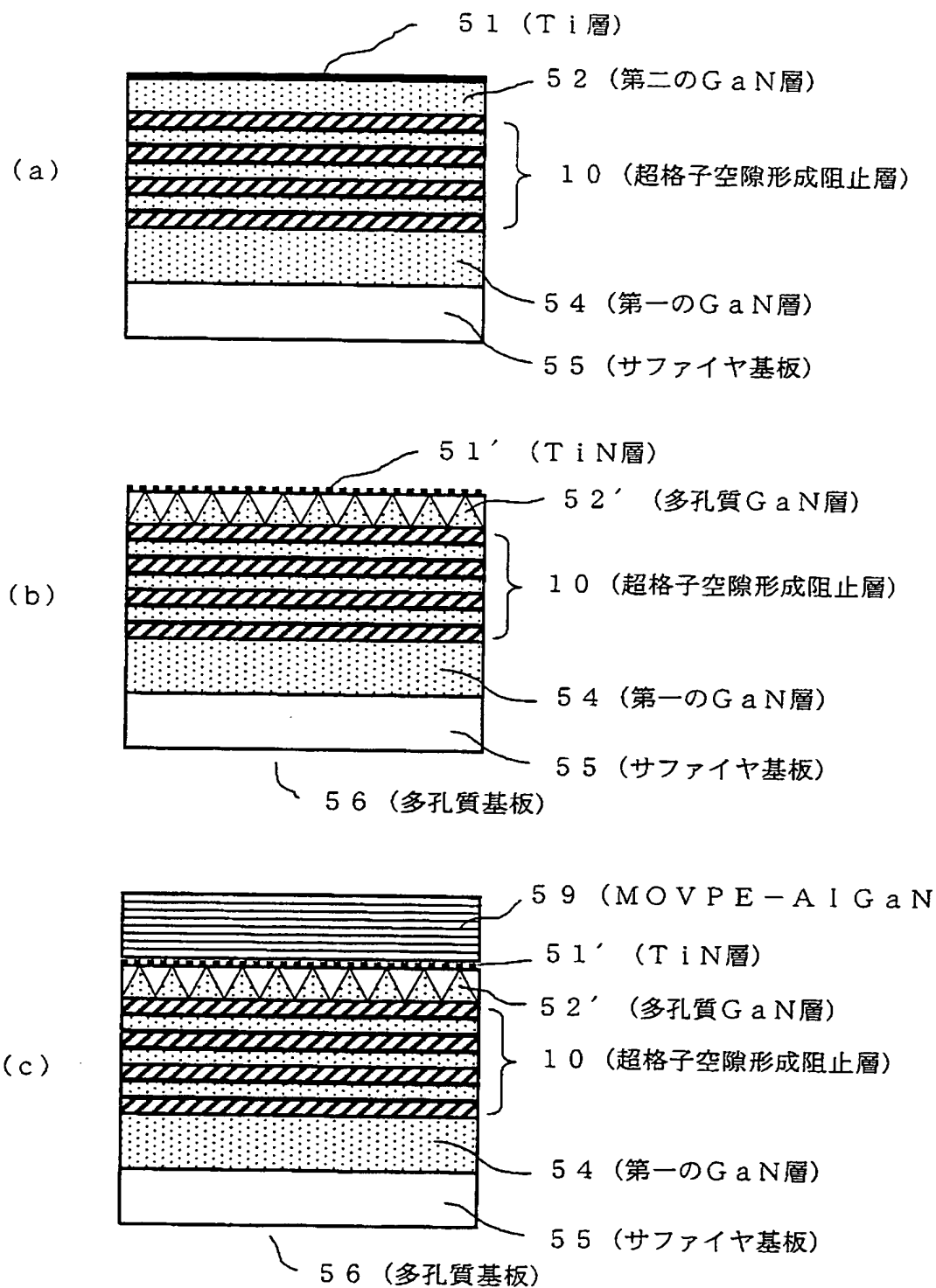




【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 再現性良く低転位密度のIII族窒化物半導体基板をエピタキシャル成長させることができるエピタキシャル成長用多孔質基板およびその製造方法ならびにIII族窒化物半導体基板の製造方法の提供。

【解決手段】 サファイヤ基板等の基材上に下地層として第一のGaN層を $1\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ 程度に厚く成長させる。この厚さであれば、平坦な結晶を再現性よく成長させることが可能である。つぎに、この上に $3\text{nm}$ ～ $1\mu\text{m}$ 程度のAlGaN層（空隙形成阻止層）を成長させ、この上に $300\mu\text{m}$ 程度の第二のGaN層を成長させる。厚く、均一な第一のGaN層の上であるので、AlGaN層と第二のGaN層を平坦かつ均一に再現性良く形成することができる。このような三層構造の基板にTiを蒸着して熱処理を行うと、第二のGaN層中には空隙が多数形成されるが、GaN層よりもエッチングされにくいAlGaN層が空隙形成の進行を食い止めるため、空隙はそれ以上には深くない。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 1 1 0 7 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 1 2 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 1 1 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区大手町一丁目 6 番 1 号

氏 名

日立電線株式会社